

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-273691

(43)公開日 平成5年(1993)10月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 C 1/73

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 0 3

5 1 6

庁内整理番号

8910-2H

7215-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21)出願番号

特願平4-68527

(22)出願日

平成4年(1992)3月26日

(71)出願人 390014535

新技術事業団

東京都千代田区永田町2丁目5番2号

(72)発明者 長村 利彦

静岡県浜松市広沢1丁目23-3-13

(72)発明者 小林 宏

福岡県筑紫野市原695-18

(72)発明者 園田 高明

福岡県福岡市博多区光丘町2-1-23

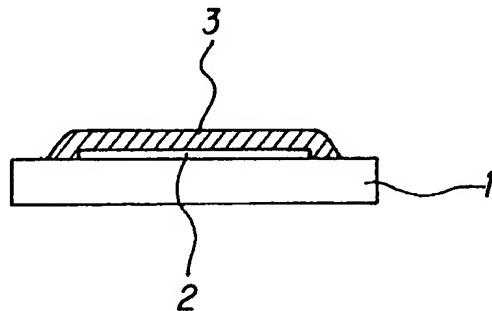
(74)代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)

(54)【発明の名称】 光記録材料

(57)【要約】

【目的】 光の照射によって電荷移動を生ずる光誘起電子移動反応に基づく光記録材料に関する。

【構成】 4, 4'-ビビリジニウムイオンとのイオン対電荷移動錯体を含むポリマーからなる光反応膜上に酸素透過率の小さい高分子膜を積層したことを特徴とする光誘起電子移動反応に基づく光記録材料である。



(2)

特開平5 273691

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 4, 4' - ビビリジニウムイオンとのイオン対電荷移動錯体を含むポリマーからなる光反応膜上に酸素透過率の小さい高分子膜を積層したことを特徴とする光誘起電子移動反応に基づく光記録材料。

【請求項2】 4, 4' - ビビリジニウムイオンとイオン対電荷移動錯体を形成する化合物が複数個のフルオロ置換基を有するテトラフェニルボレートである請求項1記載の光記録材料。

【請求項3】 イオン対電荷移動錯体が4, 4' - ビビリジニウム・テトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレート塩である請求項1記載の光記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光記録材料に関し、特に光の照射によって電荷移動を生ずる光誘起電子移動反応に基づく光記録材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、光磁気ディスクなどに情報を書き込む方法はレーザー光の熱によりディスク内に存在する希土類-遷移金属合金などの物質を変化させるもので所謂ヒートモード記録と称せられる方法である。しかし、ヒートモード記録では、その密度は、集光度によって殆ど決まり、1平方cm当たり100メガ(1メガ=100万)ビット以上高密度に情報を記録させることができると云われている。そのため、光自体がもつ波長や偏光の特性によって情報を記録しようとするフォトンモード記録が必要となってきた。すなわち、フォトンモード記録では多重化できるため大量の記録書き込みが可能となるからである。そして、フォトンモード記録可能な材料とは、光によって分子1個レベルの反応を起こす材料であり、このような材料としては光化学ホールバーニング材料とフォトクロミック材料がある。

【0003】光化学ホールバーニング材料は分子の動きを凍結させた物質中に光によって反応する色素を分散させ、ある決まった波長のレーザー光をあてると光化学反応により色素の分子構造が変化し、吸収スペクトルに小さいホールができて、これを光記録に利用するもので、記録密度は1cm<sup>2</sup>当たり100ギカ(1ギカ=10億)ビットと非常に大きい記録密度が得られるが、分子の動きを凍結させた中で光化学反応を行ふため-196℃以下の温度に冷却しなければ使用できないという欠点があった。

【0004】一方、フォトクロミック材料は光により分\*

10

20

30

40

\*子構造を変化して記録を可能にするものであるが、繰返し書き込みの耐久性及び書き込み速度などの点において難点があった。ところで、4, 4' - ビビリジニウムイオンはカチオン性の電子受容体(アクセプター)として多くの有機化合物又は無機アニオンと電荷移動(CT)錯体を形成し、光励起状態ではドナーからアクセプターへ電子が1個移動する。本発明者は先に化学的に安定で且つ嵩高な構造を有するテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレートアニオンと4, 4' - ビビリジニウムイオンとがイオン対CT錯体を形成し、脱気下で光を照射すると、光誘起電子移動を生じ青色状態となり、暗所でかなりゆるやかに元の淡黄色状態であるCT状態に戻り、再び光励起すると青色状態になり、このような変化は何回も繰り返すことが可能であること、及び、この光誘起電子移動反応に基づく色変化の速度がピコ秒オーダーの超高速で変化することを見出した。

【0005】したがって、上記の現象に基づき4, 4' - ビビリジニウムイオンとのイオン対電荷移動錯体を含むポリマーは超高速書き込み可能な光記録材料として期待されるが、該ポリマーは酸素などの酸化剤に対して大きな反応性を有するため、大気中で上記の可逆的な色変化を生ずることができない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者は上記の欠点を改良し、光記録材料として使用するため、種々検討した結果、本発明を完成したもので、本発明の目的は超高速度で書き込み可能な光誘起電子移動反応に基づく光記録材料を提供するにある。

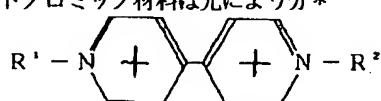
## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、4, 4' - ビビリジニウムイオンとのイオン対電荷移動錯体を含むポリマーからなる光反応膜上に酸素透過率の小さい高分子膜を積層したことを特徴とする光記録材料である。すなわち、本発明は4, 4' - ビビリジニウムイオンをアクセプターとし、これに対するドナーと作用させてイオン対電荷移動錯体を形成させ、得られた4, 4' - ビビリジニウムイオンのイオン対電荷移動錯体を含むポリマーからなる光反応膜上に酸素透過率の小さい高分子膜を積層して酸化に対して保護した光記録材料である。本発明における4, 4' - ビビリジニウムイオンを提供する化合物は下記の構造式(1)を有する化合物である。

## 【0008】

## 【化1】

(1)



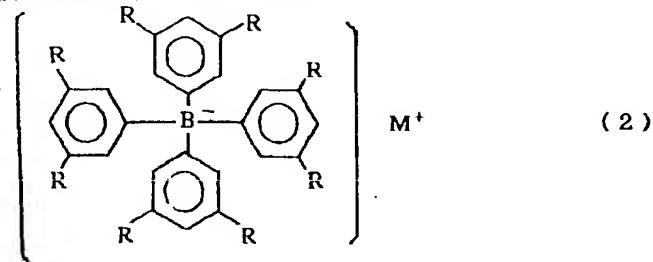
【0009】式中、R¹及びR²はアルキル基又は置換基※50※を有するフェニル基又はベンジル基又はポリ(テトラエ

(3)

特開平5-273691

3

チレンオキシド)基である。本発明において、4, 4'-ビピリジニウムイオンとイオン対電荷移動錯体を形成する化合物としては、4, 4'-ビピリジニウムイオンに対してドナーとして作用する化合物であって、例えば、複数個のフルオロ置換基を有するテトラフェニルボ\*

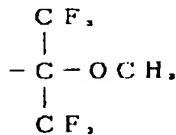


【0011】式中、Rは $\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}$

3.

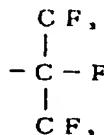
【0012】

【化3】



【0013】

【化4】



【0014】などであって、Mは金属イオン又はアンモニウムイオンを表す。

【0015】本発明において上記のイオン対電荷移動錯体を含有するポリマーとしては、主鎖の一部に4, 4'-ビピリジニウム基を有するポリ(テトラヒドロフラン)又は側鎖に4, 4'-ビピリジニウム基をもつビニルポリマー、又は低分子4, 4'-ビピリジニウム塩を分散させたポリ(メチルメタクリレート)等である。分散系の場合、該ポリマーに対して約20%程度の割合で含有される。

【0016】また、本発明において使用する酸素透過率の小さい高分子膜としてはポリビニルアルコール膜、ポリ酢酸ビニル膜、ポリアクリロニトリル膜等である。主鎖又は側鎖に4, 4'-ビピリジニウム基を有する高分子の場合は、その多くの有機溶媒への高い溶解性のために水溶性高分子保護膜を使用することが好ましい。

【0017】本発明にかかる光記録素の製造方法としては、ガラス、ポリカーボネート等の基板上に流延法により4, 4'-ビピリジウムイオンとのイオン対電荷移動錯体を含むポリマーの膜、すなわち、光反応膜を成形し、その上に酸素透過率の低い高分子膜を成膜すること※50

4

\*レートで、具体的に二三を例示すると、下記に示すようなテトラフェニルボレートがある。

【0010】

【化2】

※によって容易に得られる。

【0018】光反応膜の成形方法としては上記の4, 4'-ビピリジウムイオンとその対イオンとして複数個のフルオロ置換基を有するテトラフェニルボレートを含有するポリマーの、例えば1, 2-ジメトキシエタン等の有機溶液を作り、これを基板上にキャストしたり、或はポリマー溶液中に4, 4'-ビピリジウムイオンを含有するイオン対電荷移動錯体を溶解させた溶液を基板上にキャストし、かかる後、その上にポリビニルアルコールなどの酸素透過率の小さい高分子を塗布、乾燥する。使用する光反応膜形成溶液の濃度としては3mg/m<sup>2</sup>程度であり、またポリビニルアルコール水溶液の濃度としては10mg/m<sup>2</sup>程度である。

【0019】得られた光記録素を図示すると図1の通りである。図中、1は基板、2は光反応膜、3は高分子保護膜である。更に、実施例をもって本発明を具体的に説明する。

【0020】

【実施例】

実施例 1

テトラヒドロフラン(24.45g)とトリフルオロメタンスルホン酸無水物(1.40g)を室温のアルゴン雰囲気等で約15分攪拌した後-70°Cに冷却する。そこでテトラヒドロフラン10mLに溶かした0.53gの4, 4'-ビピリジンを加えて数時間攪拌によって、4, 4'-ビピリジニウム基を主鎖の一部に含むポリマーを作った。4, 4'-ビピリジウムイオン濃度は $4.3 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であった。このポリマーにテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート塩を作成させてCT錯塩を得た。次いで、このCT錯塩を1, 2-ジメトキシエタンにとかし約0.3%濃度の溶液をつくり、これをガラス基板上にキャストして乾燥後光反応膜を形成した。続いてこの光反応膜の上に濃度1%程度のポリビニルアルコール水溶液を塗布し、乾燥して光記録材料を得た。得られた光記録材料は空気中で光を照射すると青色に変化し、その寿命(照射直後の吸光度の $1/e = 1/2.718$ に減衰する時

(4)

特開平5-273691

5

間)は20°Cで約70時間であった。比較のためポリビニルアルコール保護膜のないものは、空気中で光照射しても色は変わらず、また脱酸素下で光照射して青色に変化したものに空気を入れると約3分で色は消える。

## 【0021】実施例 2

ポリ(メチルメタクリレート)の1, 2-ジメトキシエタン溶液(10mg/ml)1mlに5mgのN, N'-ジメチル-4, 4'-ビビリジニウムのテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ポリート塩を溶かし、ガラス基板上にキャストして乾燥後光記録材料を得た。得られた光記録材料は空気中で光を照射すると青色に変化し、その寿命(照射直後の吸光度の $1/e = 1/2.718$ に減衰する時間)は20°Cで約45日であった。

## 【0022】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は光反応膜と

10

してイオン対電荷移動錯体を使用したことにより光の照射によって構造変化を伴うことなく単にイオン対間で電子の移動によって可逆的に色の変化を示すのでくりかえし書き込み可能な光記録材料を提供することができ、且つイオン対電荷移動錯体として主鎖の一部に4, 4'-ビビリシニウム基を含有するポリマーのテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ポリート塩を使用したとき書き込み速度は数十ピコ秒程度と迅速である。また、ポリビニルアルコール等の高分子膜を積層してあるので空気中で安定に記録状態を保持することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】本発明にかかる光記録材料の断面図

1. 基板
2. 光反応膜
3. 保護膜

【図1】

